

Anlage (2)  
302/108-D

WM 653/87

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Patentschrift  
⑪ DE 37 40 478 C 1

⑳ Aktenzeichen: P 37 40 478.4-24  
㉑ Anmeldetag: 28. 11. 87  
㉒ Offenlegungstag: —  
㉓ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 19. 1. 89

⑤ Int. Cl. 4:  
C22C 19/05  
C23C 30/00  
// C23C 4/06, 4/12  
C23F 15/00  
F02C 7/30, F01D 5/28

SV 20

DE 37 40 478 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

㉔ Patentinhaber:

Asea Brown Boveri AG, 6800 Mannheim, DE

㉕ Erfinder:

Singheiser, Lorenz, Dr.-Ing., 6900 Heidelberg, DE

⑤6 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:

US 40 95 003  
US 40 88 479  
US 38 37 894

⑤4 Hochtemperatur-Schutzschicht

Die Erfindung bezieht sich auf eine Hochtemperatur-Schutzschicht, die durch eine Legierung auf der Basis von Nickel, Chrom, Aluminium und Yttrium gebildet wird. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Haftfestigkeit der sich auf der Schutzschicht ausbildenden metalloxidischen Deckschicht zu verbessern und die Oxidations- und Korrosionsbeständigkeit zu erhöhen. Erfindungsgemäß wird der Legierung Silizium und Zirkonium oder Silizium oder Tantal als Zusatz beigemischt. Das Yttrium kann durch Yttrium und Hafnium oder durch Hafnium alleine ersetzt werden.

BEST AVAILABLE COPY

SV 20 - DE

AVAILABLE COPY

DE 37 40 478 C 1

## Patentansprüche

1. Hochtemperatur-Schutzschicht, dadurch gekennzeichnet, daß diese 25 bis 27 Gew.-% Chrom, 4 bis 7 Gew.-% Aluminium, 0,2 bis 2 Gew.-% Yttrium und/oder Hafnium, 1 bis 3 Gew.-% Silizium und 1 bis 2 Gew.-% Zirkonium enthält und der restliche Anteil aus Nickel besteht.

2. Hochtemperatur-Schutzschicht, dadurch gekennzeichnet, daß diese 25 bis 27 Gew.-% Chrom, 4 bis 7 Gew.-% Aluminium, 0,2 bis 2 Gew.-% Yttrium, 1 bis 3 Gew.-% Silizium und 1 bis 2 Gew.-% Zirkonium enthält und der restliche Anteil aus Nickel besteht.

3. Hochtemperatur-Schutzschicht, dadurch gekennzeichnet, daß diese 23 bis 27 Gew.-% Chrom, 3 bis 5 Gew.-% Aluminium, 0,2 bis 2 Gew.-% Yttrium, 1 bis 2,5 Gew.-% Silizium und 0,1 bis 3 Gew.-% Tantal aufweist und der restliche Anteil aus Nickel besteht.

4. Hochtemperatur-Schutzschicht, dadurch gekennzeichnet, daß diese 23 bis 27 Gew.-% Chrom, 3 bis 5 Gew.-% Aluminium, 0,2 bis 2 Gew.-% Yttrium und/oder Hafnium, 1 bis 2,5 Gew.-% Silizium und 0,1 bis 3 Gew.-% Tantal aufweist und der restliche Anteil aus Nickel besteht.

## Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf eine Hochtemperatur-Schutzschicht gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruches 1.

Solche Hochtemperatur-Schutzschichten kommen vor allem dort zur Anwendung, wo das Grundmaterial von Bauelementen aus warmfesten Stählen und/oder Legierungen zu schützen ist, die bei Temperaturen über 600°C verwendet werden.

Durch diese Hochtemperatur-Schutzschichten soll die Wirkung von Hochtemperaturkorrosionen vor allem von Schwefel, Ölaschen, Sauerstoff, Erdalkalien und Vanadium verlangsamt bzw. vollständig unterbunden werden. Solche Hochtemperatur-Schutzschichten sind so ausgebildet, daß sie direkt auf das Grundmaterial des zu schützenden Bauelementes aufgetragen werden können.

Bei Bauelementen von Gasturbinen sind Hochtemperatur-Schutzschichten von besonderer Bedeutung. Sie werden vor allem auf Lauf- und Leitschaufeln sowie auf Wärmetaussegmenten von Gasturbinen aufgetragen.

Für die Fertigung dieser Bauelemente wird vorzugsweise ein austenitisches Material auf der Basis von Nickel, Kobalt oder Eisen verwendet. Bei der Herstellung von Gasturbinenbauteilen kommen vor allem Nickel-Superlegierungen als Grundmaterial zur Anwendung.

Bis jetzt ist es üblich, Bauelemente, die für Gasturbinen bestimmt sind, mit Schutzschichten zu versehen, die durch Legierungen gebildet werden, deren wesentliche Bestandteile Nickel, Chrom, Aluminium und Yttrium sind. Solche Hochtemperaturschutzschichten weisen eine Matrix auf, in die eine aluminiumhaltige Phase eingelagert ist. Wird ein Bauelement, das mit einer solchen Hochtemperaturschutzschicht versehen ist, einer Betriebstemperatur von mehr als 950°C ausgesetzt, so beginnt das in der Phase enthaltene Aluminium an die Oberfläche zu diffundieren, wo es zur selbsttätigen Ausbildung einer Aluminiumoxiddeckschicht kommt.

Von Nachteil ist hierbei, daß diese Deckschicht keine besonders gute Haftung aufweist, und deshalb durch die

Einwirkung von Korrosionen mit der Zeit abgetragen wird, so daß der hierdurch selbsttätig entstandene Schutz für die Hochtemperaturschutzschicht verloren geht. Im Laufe der Zeit schreitet die Korrosion so weit fort, daß die Matrix der Hochtemperaturschutzschicht selbst angegriffen wird.

Es hat sich jedoch gezeigt, daß durch solche Hochtemperaturschutzschichten Bauelemente aus austenitischen Werkstoffen am besten geschützt werden, so daß auf diese Schutzschichten nicht verzichtet werden kann.

Aus der US-PS 38 37 894 ist ein Verfahren zur Herstellung einer korrosionsbeständigen doppelten Schutzschicht beschrieben. Hierbei wird zunächst eine Unterschicht bestehend aus zwei Materialien auf das zu beschichtende Bauelement aufgetragen. Die beiden Werkstoffe, die hierfür Anwendung finden, werden aus Metallen, Legierungen oder intermetallischen Materialien ausgewählt. Nach dem Aufbringen dieser Werkstoffe wird das zu beschichtende Bauelement soweit erhitzt, daß die aufgetragenen Werkstoffe miteinander reagieren.

Daraufhin wird der eigentliche Überzug aufgetragen. Der hierfür verwendete Werkstoff besteht aus Metall, einer Metall-Legierung, einem intermetallischen Werkstoff, einem Metalloxid, einem Metallecarbid, einem Metallnitrid, einem Metallbromid, einem Metallsilizid oder einer Metalleramikverbindung.

In der US-PS 40 95 003 ist eine gegen Temperatur und Korrosion beständige Schutzschicht beschrieben. Diese besteht aus Chrom, Molybdän, Wolfram, Eisen und Nickel bzw. aus Nickel, Chrom, Wolfram, Silizium, Lanthan, Kohlenstoff und Kobalt oder Kobalt, Chrom, Aluminium und Yttrium. Auf diese Schutzschicht wird eine Oxidschicht aus Magnesium- und Zirkoniumoxid aufgetragen.

In der US-PS 40 88 479 ist eine Hochtemperatur-Schutzschicht beschrieben, die aus Chrom, Kobalt und Nickel besteht. Sie kann auch aus einer Aluminium-, Silizium- und Yttriumlegierung gefertigt werden.

Der Erfindung liegt ausgehend von dem eingangs genannten Stand der Technik die Aufgabe zugrunde, eine Hochtemperaturschutzschicht zu schaffen, die selbst festhaftet und zudem eine festhaftende und langlebige Deckschicht aufweist.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die Merkmale des Patentanspruches 1 gelöst.

Bei der erfindungsgemäßen Schutzschicht handelt es sich um eine oxiddispersionsgehartete Legierung. Sie weist eine deutliche Verbesserung der der Oxidbeständigkeit gegenüber den bereits bekannten Hochtemperaturschutzschichten auf. Bei der erfindungsgemäßen Hochtemperatur-Schutzschicht ist festzustellen, daß sie ebenfalls aluminiumhaltige Phasen aufweist, welche die Ausbildung einer aluminiumoxidhaltigen Deckschicht ermöglichen. Wird dem Basiswerkstoff, der die Hochtemperatur-Schutzschicht bildet, Zirkonium und Silizium zulegiert, so kommt es auf der aluminiumoxidhaltigen Deckschicht zur Ausbildung einer zusätzlichen Aluminium-Nickel-Chrom-Oxidschicht, welche den Schutz der Hochtemperatur-Schutzschicht und des darunter befindlichen Bauelementes wesentlich erhöht. Mit einem Zusatz von Silizium und Tantal kann ebenfalls die Ausbildung einer Aluminiumoxiddeckschicht erreicht werden. Die mit dem einen oder anderen Zusatz hergestellte erfindungsgemäße Hochtemperaturschutzschicht erfährt eine wesentlich bessere Haftfestigkeit auf den Bauelementen als bekannte Schichten dieser Art. Dies gilt auch für ihre Deckschichten. Die feste und



beständige Haftung der Schutzschicht und ihrer Deckschicht wird durch den speziell für die Legierung festgelegten Anteil an Yttrium erreicht. Unter gewissen Betriebsbedingungen hat sich zur Erzielung einer besonders guten Haftung der Schichten der Zusatz von Yttrium und Hafnium erwiesen. Es hat sich desweiteren gezeigt, daß bei der Einwirkung von bestimmten Schadstoffen die gute Haftfestigkeit auch durch Hafnium alleine erreicht werden kann.

Durch den Zusatz des Yttriums in Mengen von 0,2 bis 2 Gew.-% wird die Oxidationsgeschwindigkeit auf der Oberfläche der Hochtemperaturschutzschicht in einem bisher nicht dagewesenen Maß reduziert. Dieser Effekt wird durch den Zusatz von Hafnium sogar noch etwas verstärkt. Die erfindungsgemäße Hochtemperaturschutzschicht wird bei einer bevorzugten Ausführungsform durch eine Legierung gebildet, die Chrom, Aluminium, Nickel, Yttrium, Silizium und Zirkonium enthält. An Stelle von Yttrium können auch Yttrium und Hafnium oder Hafnium alleine verwendet werden. Eine bevorzugte Zusammensetzung dieser Legierung weist 25 bis 27 Gew.-% Chrom, 4 bis 7 Gew.-% Aluminium, 0,2 bis 2 Gew.-% Yttrium, 1 bis 3 Gew.-% Silizium und 1 bis 2 Gew.-% Zirkonium auf, wobei der übrige Anteil der Legierung durch Nickel gebildet wird. Die 0,2 bis 2 Gew.-% Yttrium können auch durch 0,2 bis 2 Gew.-% Yttrium und Hafnium bzw. durch 0,2 bis 2 Gew.-% Hafnium ersetzt werden.

Eine Hochtemperatur-Schutzschicht mit den gleichen Eigenschaften wird durch die Verwendung einer Legierung erzielt, die Chrom, Aluminium, Yttrium, Nickel, Silizium und Tantal enthält. Auch hierbei kann der Anteil des Yttriums durch Yttrium und Hafnium bzw. Hafnium alleine ersetzt werden. Vorzugsweise wird eine Legierung verwendet, die 23 bis 27 Gew.-% Chrom, 3 bis 5 Gew.-% Aluminium, 0,2 bis 2 Gew.-% Yttrium, 1 bis 2,5 Gew.-% Silizium, 1 bis 3 Gew.-% Tantal enthält, wobei der übrige Anteil der Legierung aus Nickel besteht. Die 0,2 bis 2 Gew.-% Yttrium können auch durch 0,2 bis 2 Gew.-% Yttrium und Hafnium bzw. durch 0,2 bis 2 Gew.-% Hafnium ersetzt werden. Alle Gewichtsangaben beziehen sich auf das Gesamtgewicht der jeweiligen Legierung.

Alle hier beschriebenen Legierungen sind in gleicher Weise für die Ausbildung einer Hochtemperatur-Schutzschicht geeignet. Gleichgültig durch welche der oben beschriebenen Legierungen sie gebildet werden, es entstehen in jedem Fall unter Betriebsbedingungen auf diesen Schutzschichten Aluminiumoxid-Deckschichten, die sich bei jeder der erfindungsgemäßen Legierungszusammensetzungen gleich schnell und gleich stark ausbilden, und die auch bei Temperaturen, die größer als 950°C sind, nicht abgetragen werden.

Anhand einer Ausführungsbeispiels, das die Herstellung eines beschichteten Gasturbinenbauteils beschreibt, wird die Erfindung näher erläutert. Das zu beschichtende Gasturbinenbauteil ist aus einem austenitischen Material, insbesondere einer Nickel-Superlegierung gefertigt. Vor der Beschichtung wird das Bauteil zunächst chemisch gereinigt und dann mit einem Sandstrahl aufgeraut. Die Beschichtung des Bauelementes erfolgt unter Vakuum mittels Plasmaspritzen.

Für die Beschichtung wird eine Legierung verwendet, die 25 bis 27 Gew.-% Chrom, 4 bis 7 Gew.-% Aluminium, 0,2 bis 2 Gew.-% Yttrium, 1 bis 3 Gew.-% Silizium, 1 bis 2 Gew.-% Zirkonium aufweist. Der übrige Anteil der Legierung besteht aus Nickel.

Die 0,2 bis 2 Gew.-% Yttrium können auch durch 0,2

bis 2 Gew.-% Yttrium und Hafnium oder durch 0,2 bis 2 Gew.-% Hafnium ersetzt werden.

Anstelle dieser Legierung kann auch eine Legierung verwendet werden, die 23 bis 27 Gew.-% Chrom, 3 bis 5 Gew.-% Aluminium, 0,2 bis 2 Gew.-% Yttrium, 1 bis 2,5 Gew.-% Silizium, 0,1 bis 3 Gew.-% Tantal aufweist, wobei der restliche Anteil der Legierung Nickel ist. Die 0,2 bis 2 Gew.-% Yttrium können auch durch 0,2 bis 2 Gew.-% Yttrium und Hafnium bzw. durch die gleiche Menge Hafnium alleine ersetzt werden.

Alle Gewichtsangaben beziehen sich auf das Gesamtgewicht der verwendeten Legierung.

Das die Legierung bildende Material liegt in Pulverform vor und weist vorzugsweise eine Korngröße von 45 µm auf. Vor dem Aufbringen der Hochtemperaturschutzschicht, insbesondere vor dem Aufbringen der die Schutzschicht bildenden Legierung, wird das Bauelement mit Hilfe des Plasmas auf 800°C erhitzt. Die Legierung wird direkt auf das Grundmaterial des Bauelementes aufgetragen. Als Plasmagas wird Argon und Wasserstoff verwendet. Nach dem Aufbringen der Legierung wird das Bauelement einer Wärmebehandlung unterzogen. Diese erfolgt in einem Hochvakuumglühofen. In ihm wird ein Druck aufrecht erhalten, der kleiner als  $5 \times 10^{-3}$  Torr ist. Nach dem Erreichen des Vakuums wird der Ofen auf eine Temperatur von 1100°C aufgeheizt. Die oben angegebene Temperatur wird während etwa 1 Stunde mit einer Toleranz von etwa  $\pm 4^\circ\text{C}$  gehalten. Anschließend wird die Heizung des Ofens abgeschaltet. Das beschichtete und wärmebehandelte Bauelement wird im Ofen langsam abgekühlt. Seine Herstellung ist nach dem Abkühlen beendet. Alle Legierungsvarianten werden in der gleichen Weise aufgetragen.

BEST AVAILABLE COPY

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**